

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019413

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B03C 1/034  
B01J 20/20  
B03C 1/00

(21)Application number : 11-222878

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 01.07.1999

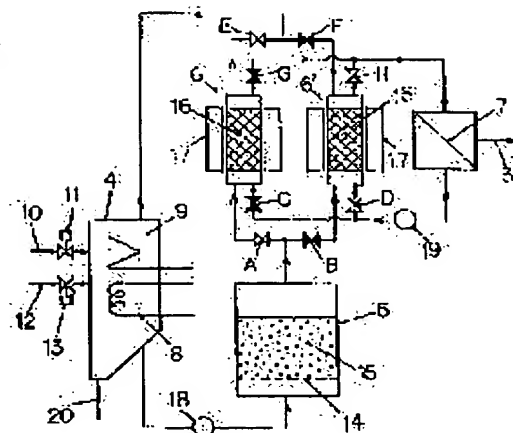
(72)Inventor : ITO KANICHI

## (54) PRODUCTION OF CARBON NANOFIBER AND DEVICE THEREFOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain high occluding capacity for gaseous hydrogen or Li ion per unit quantity without containing no unfavorable foreign matter by passing a product obtained by pyrolyzing ethylene or CO, or the like, by using a metallic catalyst such as Co having magneticity at a temp. equal to or above the pyrolysis temp. through a magnetic separator in a gas circulation process.

**SOLUTION:** Valves A, D, E, and H are opened and valves B, C, F and G are closed and the formation of carbon nanofiber and the magnetic attraction in the magnetic separator 6 are performed by circulating an original starting gas through a closed circulation line connecting a gas adjusting vessel 4, a pyrolytic reaction vessel 5, the valve A, a magnetic separator 6 and the valve E. A magnetic separator 6' is demagnetized to release carbon nanofiber magnetically attracted to a wool like metal 16 in a circulation line of the magnetic separator 6', the valve H, a gas filter 7 and the valve D, and the carbon nanofiber is suspended in a gas and caught and recovered by a gas filter 7. The formation and recovery of the carbon nanofiber are completed after the elapse of a prescribed time and the magnetic separators 6, 6' are switched by reversing the opening and closing of each switching valve to be continuously operated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3100962

[Date of registration]

18.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-19413  
(P2001-19413A)

(43)公開日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 0 3 C 1/034		B 0 1 J 20/20	B 4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/20		B 0 3 C 1/00	Z
B 0 3 C 1/00		B 0 1 D 35/06	J

審査請求 有 請求項の数3 書面 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平11-222878

(22)出願日 平成11年7月1日(1999.7.1)

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 伊藤 寛一

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(74)代理人 100091498

弁理士 渡邊 勇 (外2名)

Fターム(参考) 4G046 CA01 CA02 CB08 CC01 CC06  
CC09

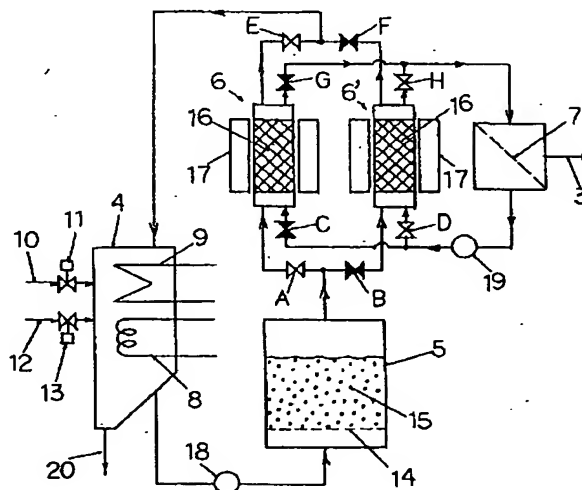
4G066 AA04B AA43A AB01A BA16  
CA38 DA04 FA22

(54)【発明の名称】 カーボンナノファイバーの製造方法及び装置

(57)【要約】

【課題】 水素ガスやリチウムイオンなどを吸蔵するカーボンナノファイバーの単位重量当りの吸蔵量を増やすために、熱分解反応で同時に生成する吸蔵能力の低い異物の混在を防ぐような製造方法及装置を提供する。

【解決手段】 熱分解温度以上で磁性を有する金属触媒を用いて、エチレンや一酸化炭素などを熱分解して得られる生成物を、ガス循環過程において磁気分離機を通すことにより、該金属触媒片を核として成長したカーボンナノファイバーを磁力で分離する



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルト等の金属触媒を用いてエチレンや一酸化炭素などを熱分解して得られる生成物を、ガス循環過程において磁気分離機を通すことにより、該金属触媒片を核として成長したカーボンナノファイバーを磁力で分離することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項2】 少なくとも原料ガスの組成を調整するガス調整槽と、熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルト等の金属触媒粒子を充填した固定層及び／又は流動層で構成される熱分解反応槽と、複数の磁気分離機と、ガスフィルターとを備えると共に、ガス調整槽と熱分解反応槽と一方の磁気分離機を繋ぐガス循環回路と、他方の磁気分離機とガスフィルターを繋ぐガス循環回路とをそれぞれ独立して構築し得るようにしたことを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造装置。

【請求項3】 ウール状の金属触媒を充填するなどして金属触媒によって高勾配磁場を形成した磁気分離機を用いることにより、磁気分離機に触媒機能を持たせて前記熱分解反応槽を省略したことを特徴とする、請求項2に記載のカーボンナノファイバーの製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、水素吸蔵材などに用いられるカーボンナノファイバーの製造方法及び装置に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】金属触媒を用いてエチレンなどのハイドロカーボンガスや一酸化炭素などを熱分解して得られるカーボンナノファイバーが、最近水素吸蔵合金以上に水素ガスを吸蔵するという驚異的な実験結果が発表され、水素貯蔵材料として注目されている。この水素吸蔵のメカニズムは完全に明らかにされていないが、水素吸蔵合金は比重が重く繰り返し使用で粉化するなどの欠点があるので、合金と同等以上の貯蔵性能が安定的に証明されれば、燃料電池などの水素貯蔵材料として活用できるので、現在各所でその性能が追試されている。

【0003】また、現在リチウムイオン二次電池の陰極に使用されているカーボンのリチウムイオン吸蔵能力は電池の容量を左右する重要な因子なので、この陰極にカーボンナノファイバーを用いることによってリチウムイオンの吸蔵能力を増やすことができれば、電池容量の飛躍的向上が期待できる。

【0004】しかしながらカーボンナノファイバーは熱分解生成物なので、これ以外の構造を持ったカーボンやハイドロカーボンなどの好ましくない異物の生成・混在は避けられない。これらの異物が混在することにより、単位体積ないし単位重量当りの吸蔵容量は当然減少するので、純粋なカーボンナノファイバーが得られる製造プロセスが必要になるが、従来そのようなプロセスは存在

しなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上に鑑みこの発明は、好ましくない異物を含まず、単位体積ないし単位重量当りの水素ガスやリチウムイオンなどの吸蔵能力の高いカーボンナノファイバーの製造方法及び装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、熱分解温度以上のキュリー温度を有する金属触媒すなわち熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルト等の金属触媒を用いてエチレンや一酸化炭素などを熱分解して得られる生成物を、ガス循環過程において磁気分離機を通すことにより、該金属触媒片を核として成長したカーボンナノファイバーを磁力で分離することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法である。

【0007】また請求項2に記載の発明は、少なくとも原料ガスの組成を調整するガス調整槽と、熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルト等の金属触媒粒子を充填した固定層及び／又は流動層で構成される熱分解反応槽と、複数の磁気分離機と、ガスフィルターとを備えると共に、ガス調整槽と熱分解反応槽と一方の磁気分離機を繋ぐガス循環回路と、他方の磁気分離機とガスフィルターを繋ぐガス循環回路とをそれぞれ独立して構築し得るようにしたことを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造装置である。

【0008】また請求項3に記載の発明は、ウール状の金属触媒を充填するなどして金属触媒によって高勾配磁場を形成した磁気分離機を用いることにより、磁気分離機に触媒機能を持たせて前記熱分解反応槽を省略したことを特徴とする、請求項2に記載のカーボンナノファイバーの製造装置である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例にもとずき図面を参照して説明する。図1は実施例の説明図、図2はカーボンナノファイバーの模式図、をそれぞれ示す。

【0010】図2の模式図に示すようにカーボンナノファイバー3は、微細な金属触媒片1を核にして偏平な炭素片2がほぼ $G=0$ 、34ナノメートルの隙間をもって成長した、太さ $D=10\sim$ 数百ナノメートル、長さ $L=$ 数ミクロン、程度の微小な炭素繊維である。微細な金属触媒片1の生成過程は、原料ガスが金属触媒と接触して堆積した炭素が金属内に拡散し、金属に生成する炭化物の体積変化に基づく応力で触媒表面が破損崩壊して微粒子になるものと推定されているが、いずれにせよ金属触媒は微粒子となって消耗し、電子顕微鏡による観察結果では、図2に示すような微細な金属触媒片1を核として規則的な形態をもったカーボンナノファイバー3が形成

されている。

【0011】しかしながらカーボンナノファイバー3は、エチレンなどのハイドロカーボンガスや一酸化炭素などを550℃～600℃程度の比較的低温で還元性熱分解によって製造されるものであるから、これらの条件においては目的とするカーボンナノファイバー以外の形態のカーボンやハイドロカーボンなどの異物の同時生成・混在を防止することは困難である。

【0012】この装置は、このような異物をカーボンナノファイバーの生成過程において除去するもので、主要素は図1に示すように、ガス調整槽4、熱分解反応槽5、複数の磁気分離機6、6'、及びガスフィルター7で構成されている。ガス調整槽4にはガスの組成と温度を常に最適状態に維持せしめるために、内部に加熱器8と冷却器9が、またエチレンなどのハイドロカーボンガスや一酸化炭素などの原料ガス10の自動調整弁11と、還元用の水素ガス12の自動調整弁13が設けられている。なお、加熱器8と冷却器9は熱分解反応槽5の内部に設けることができることは勿論である。熱分解反応槽5のガス分散板14上には熱分解温度以上のキュリー温度（磁性喪失温度）を有する金属触媒粒子15が充填されており、磁気分離機6、6'はそれぞれ高勾配磁場を形成するウール状金属16とその回りに配した電磁石17とで構成されている。図中の18、19はガス循環ブロー、20は熱分解で生成した非磁性物質すなわち異物を示すが、異物20の捕捉・排出装置などの図示は省略されている。また、ガスフィルター7はフィルターを耐熱性繊維で構成する周知のバグフィルターの略図を示し、フィルターで分離された固形微粒子すなわちカーボンナノファイバー3の排出装置などの図示は省略されている。

【0013】以上の構成において、以下に操作方法を説明する。起動時は自動調整弁13を開いて系内に水素ガス12を導入し、金属触媒粒子15を含め系内を還元状態に維持する。次いで自動調整弁11を開きハイドロカーボンガスや一酸化炭素などの原料ガス10を導入する。熱分解の進行に伴ってガス調整槽4内のガス組成は常に変化するので、自動調整弁11、13によりガス組成を最適値に維持するように自動調整すると共に、加熱器8及び／又は冷却器9によってガスの温度を最適熱分解温度（例えば600℃）に調整する。調整槽4内で調整された原料ガスは、熱分解反応槽5のガス分散板14を経て、金属触媒粒子15で形成される固定層及び／又は流動層に接触して反応し、ここで金属触媒粒子15の表面が崩壊して生ずる金属触媒片1を核としてカーボンナノファイバー3が成長する。

【0014】上記の成長過程において適宜時間を経過後、ガス循環ブロー18の回転数を切替えてガス流速を上げ金属触媒粒子15を流動化せしめることにより、成長したカーボンナノファイバーはガス中に浮遊し磁気

分離機6で捕捉される。非磁性体すなわち異物20は磁気分離機6を通過してガス調整槽4から排除される。なお、金属触媒粒子15は通常は固定層とするが、カーボンナノファイバーの成長を妨げぬ範囲で微弱な流動層としてもよい。

【0015】しかして、磁気分離機6、6'の出入口には図示のような配置で、A、B、C、D、E、F、G、Hの8個の切替え弁が設けられている。説明を分かりやすくするため、図示例においては閉状態の弁は黒塗してある。すなわち図示例のように、弁A、D、E、Hを開、弁B、C、F、Gを閉とすることにより、ガス調整槽4、熱分解反応槽5、弁A、磁気分離機6、弁Eを繋ぐ閉回路において、原料ガスの循環によるカーボンナノファイバーの生成ならびに磁気分離機6における磁気吸着が行われる。また、磁気分離機6'、弁H、ガスフィルター7、弁Dを繋ぐ閉回路においては、磁気分離機6'を脱磁してウール状金属16に磁気吸着されているカーボンナノファイバーを解放してガス中に浮遊せしめ、これをガスフィルター7で捕捉、回収する。一定時間経過してカーボンナノファイバーの生成ならびに回収サイクルが完了後、各切替え弁の開閉を逆にして磁気分離機6、6'を切替えることにより同様な運転が連続的に繰り返される。

【0016】前記のように、磁気分離機6、6'は高勾配磁場を形成するウール状金属16とその回りに配した電磁石17とで構成されているが、ウール状金属16の材質を触媒金属と同じにすると共に線径を小さくして比表面積を増やすことにより、触媒機能を持たせて前記の熱分解反応槽4を省略し、装置を簡略化することもできる。

【0017】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0018】熱分解温度において磁性を有するコバルトなどの金属を核として形成されるカーボンナノファイバーのみが選択的に製造され、従来不可能だった異物除去が可能となる。したがって本発明によって製造されたカーボンナノファイバーは異物を含まないで、単位体積ないし単位重量当りの水素ガスやリチウムイオンの吸蔵能力が高くなり、燃料電池の水素貯蔵材料やリチウムイオン二次電池の陰極材料など、付加価値の高い工業材料として利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の説明図である。

【図2】カーボンナノファイバーの模式図である。

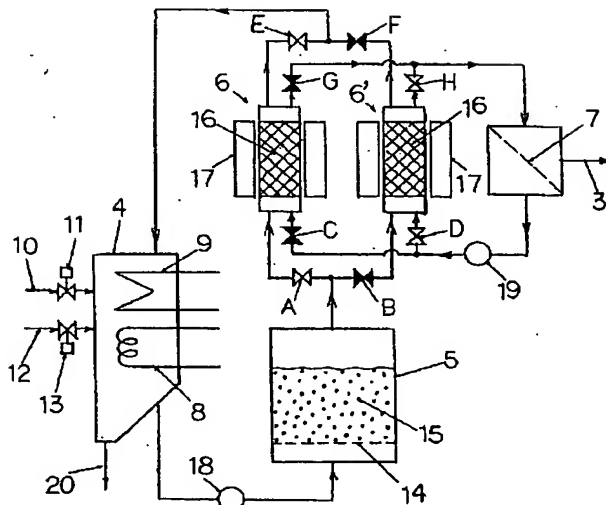
【符号の説明】

- 1 金属触媒片
- 2 炭素片
- 3 カーボンナノファイバー
- 4 ガス調整槽

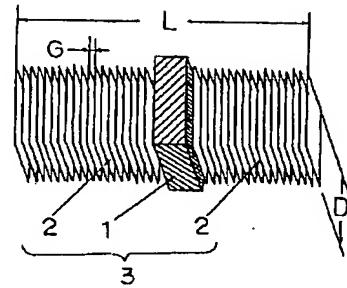
5 熱分解反応槽  
6、6' 磁気分離機  
7 ガスフィルター  
10 原料ガス  
11、13 自動調整弁

15 金属触媒粒子  
16 ウール状金属  
17 電磁石  
20 異物

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成12年5月26日(2000.5.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルト等の金属触媒を用いてエチレンや一酸化炭素などを熱分解して得られる生成物を、ガス循環過程において磁気分離機を通すことにより、該金属触媒片を核として成長したカーボンナノファイバーを磁力で分離することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項2】 少なくとも原料ガスの組成を調整するガス調整槽と、熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルト等の金属触媒粒子を充填した固定層及び／又は流動層で構成される熱分解反応槽と、複数の磁気分離機と、ガスフィルターとを備えると共に、ガス調整槽と熱分解反応槽と一方の磁気分離機を繋ぐガス循環回路と、他方の磁気分離機とガスフィルターを繋ぐガス循環回路とをそれぞれ独立して構築し得るようにしたことを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造装置。

【請求項3】 少なくとも原料ガスの組成を調整するガス調整槽と、熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルト等のウール状金属触媒を充填して高勾配磁場を形成した複数の磁気分離機と、ガスフィルターとを備えると共に、ガス調整槽と一方の磁気分離機を繋ぐガス循環回路と、他方の磁気分離機とガスフィルターを繋ぐガス循環回路とをそれぞれ独立して構築し得るようにしたことを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】また請求項3に記載の発明は、少なくとも原料ガスの組成を調整するガス調整槽と、熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルト等のウール状金属触媒を充填して高勾配磁場を形成した複数の磁気分離機と、ガスフィルターとを備えると共に、ガス調整槽と一方の磁気分離機を繋ぐガス循環回路と、他方の磁気分離機とガスフィルターを繋ぐガス循環回路とをそれぞれ独立して構築し得るようにしたことを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造装置である。